

DERWENT-ACC-NO: 1996-282044
DERWENT-WEEK: 199629
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of fibre reinforced resin composite material
- by applying
separate component of two-pack resin to either side of base
material and
laminating several layers

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM CORP[MITU]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0262847 (October 26, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 08118351 A	May 14, 1996	E
004	B29B 011/16	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 08118351A	N/A	1994JP-0262847
October 26, 1994		

INT-CL (IPC): B29B011/16; B29B015/12 ; B32B005/28 ;
C08J003/20 ;
C08L031:02 ; C08L067:06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08118351A

BASIC-ABSTRACT: The first component of a two-pack curing
resin is coated onto
one side of a reinforcing base material. The second
component of the two-pack
curing resin is coated onto the other side. Several of the
materials opt. are
laminated together and cured.

Also claimed is the prodn. of a fibre reinforced resin
composite material. To
the first component coated side of the base material coated
in the above way,
other base material coated with the first component is
laminated such that the

first and second components are contacted together. The second component is coated on the uncoated side of the other base material. This process is repeated of necessary, followed by curing.

ADVANTAGE - Conventional heating or long curing process is unnecessary. The coated base materials can be applied over a long time. The prodn. efficiency is high.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

PRODUCE FIBRE REINFORCED RESIN COMPOSITE MATERIAL APPLY
SEPARATE COMPONENT TWO
PACK RESIN SIDE BASE MATERIAL LAMINATE LAYER

DERWENT-CLASS: A32 P73

CPI-CODES: A11-B09C; A11-C02; A12-S08;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0873 P0839 F41 D01 D51 D63 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ;

M9999 M2073 ; H0328 ; S9999 S1434

Polymer Index [1.2]

018 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; H0328 ; M9999 M2017 ;
M9999 M2186

; M9999 M2073 ; M9999 M2813 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073

Polymer Index [1.3]

018 ; ND07 ; K9574 K9483 ; K9712 K9676 ; K9892 ; K9416
; N9999 N6042*R

; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q7818*R ; B9999 B4988*R
B4977 B4740

; K9723 ; K9701 K9676 ; N9999 N6440*R ; K9687 K9676 ;
K9698 K9676

Polymer Index [1.4]

018 ; G2891 D00 Si 4A ; R05086 D00 D09 C* 4A ; A999
A419 ; A999

A771 ; S9999 S1070*R

Polymer Index [1.5]

018 ; A999 A146 ; A999 A157*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-089667
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-237100

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-118351

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 B 11/16		9268-4F		
15/12		9268-4F		
B 3 2 B 5/28	A	9349-4F		
C 0 8 J 3/20	C F E D			
// C 0 8 L 31:02				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-262847

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

(22) 出願日 平成6年(1994)10月26日

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 日野 征一

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 正一

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 阪本 吉弘

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 繊維強化樹脂複合材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 可使時間が長く、かつ長時間の硬化工程を必要としない繊維強化樹脂複合材の製造方法を提供する。

【構成】 補強基材の片面に2液硬化型樹脂の第一成分を塗布し、その反対側の面に2液硬化型樹脂の第二成分を塗布し、必要に応じてこれを複数枚積層して、硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂複合材料の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 補強基材の片面に2液硬化型樹脂の第一成分を塗布し、その反対側の面に2液硬化型樹脂の第二成分を塗布し、必要に応じてこれを複数枚積層して、硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂複合材料の製造方法。

【請求項2】 補強基材の片面に2液硬化型樹脂の第一成分を塗布し、その反対側の面に2液硬化型樹脂の第二成分を塗布した後、2液硬化型樹脂の第一成分を片面に塗布した他の補強基材を2液硬化型樹脂の第一成分と第二成分が接するように積層し、未塗布の面に2液硬化型樹脂の第二成分を塗布し、必要に応じてこれを複数回繰り返して、硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂複合材料の製造方法。

【請求項3】 2層以上の補強基材を積層して使用する繊維強化樹脂複合材料の製造方法において、両面に2液硬化型樹脂の第一成分を塗布した補強基材と両面に2液硬化型樹脂の第二成分を塗布した補強基材とを交互に積層して2液硬化型樹脂を硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂複合材料の製造方法。

【請求項4】 2液硬化型樹脂が、不飽和ポリエステルまたはビニルエステルであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の繊維強化樹脂複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は強化繊維によって補強された繊維強化樹脂複合材料の製造方法に関する。更に詳しくは加熱が不要な繊維強化樹脂複合材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭素繊維に代表される強化繊維をマトリックス樹脂で賦形した繊維強化樹脂複合材料が、高強度、高弾性率という特徴をいかして、航空・宇宙分野、スポーツ分野等で使用されている。この分野で使用される繊維強化樹脂複合材料は、比較的貯蔵安定性の良い熱硬化樹脂が補強基材に含浸されたプリプレグを中間基材として、それを賦形してオープン、オートクレーブ等で加熱硬化して所望の成形物を得ているものである。一方その高強度・高弾性率を利用して土木・建築分野でも金属・コンクリートの代替または補強用にこの繊維強化樹脂複合材料が利用され始めている。しかし、この分野では対象物が大型になり、また、その性格上、現場施工が中心となるため、従来の熱硬化型のプリプレグは適用が困難であった。そのため、熱硬化型のプリプレグを常温硬化型接着剤を介して対象物に接着させることにより、常温でプリプレグを硬化させる方法が提案されている（特開平5-208626）。この方法では加熱処理が不要であるが、硬化時間が長くなるという欠点があった。また、接着剤中の溶媒による作業環境の悪化、硬化

物の表面性状が良好でないという問題もあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、溶媒による作業環境の悪化がなく、常温で迅速に硬化し、表面性状が良好で、高度な機械的強度を有する繊維強化樹脂複合材料の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは前記問題点を解決するために、鋭意検討の結果、補強基材の両面に2液硬化型樹脂の各成分を各々塗布すること、で、加熱することなく、常温で適度な硬化速度で硬化することを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は補強基材の片面に2液硬化型樹脂の第一成分を塗布し、その反対側の面に2液硬化型樹脂の第二成分を塗布し、必要に応じてこれを複数枚積層して、硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂複合材料の製造方法、に存する。以下本発明について詳述する。

【0005】 本発明における補強基材は、強化繊維を一方方向に配列した一方向材、強化繊維を縦系、横系に使用した織物、また、比較的短い繊維をランダムに配向したマット、シート等のいずれの形態も使用できる。これらのうち、機械的強度の観点からは、一方向材が好ましい。また、これら補強基材に予め熱硬化樹脂を含浸した、いわゆるプリプレグも使用でき、この場合には予め含浸する樹脂は2液硬化樹脂と同系統の樹脂が好ましい。

【0006】 ここで、補強基材中の強化繊維の量としては2液硬化樹脂の浸透する速度との関係から、好ましくは $50 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 500 \text{ g/m}^2$ である。また、強化繊維の種類としては特に限定されるものではないが、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ポリエチレン繊維等が用途に応じて、適宜使用可能である。特に比強度、比弾性率に優れ、低弾性率から高弾性率まで幅広く選択可能な炭素繊維が、軽量の繊維強化樹脂複合材料を製造するのに好ましい。

【0007】 本発明における2液硬化型樹脂とは2液を混合する前は室温付近では安定であるが、2液を混合することで硬化するものである。通常は2成分以上の硬化剤成分が2分割された主剤にそれぞれ分割されて混合されており、それらを混合することで硬化反応が開始されるものである。本発明ではこれらの2液硬化型樹脂であれば特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂・フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シアリルアクリレート樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリイミド樹脂等が具体的に挙げられる。なかでもラジカル重合性2液硬化型樹脂が好ましい。好適なラジカル重合性2液硬化型樹脂とは不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和単量体及びこれらの混合物等である。

【0008】不飽和ポリエステル樹脂としては、マレイン酸で代表される不飽和ジカルボン酸またはこれの誘導体をカルボン酸成分としたものであり、ビニルエステル樹脂としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルで代表されるポリエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸との反応生成物であり、更にシイソシアネート化合物で変性したものも含まれる。不飽和単量体としてはスチレン、シビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアネレート等のアリル化合物等を挙げることができる。これらは単独でも使用できるが、一般には2種以上を併用する。不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂と不飽和単量体とを混合することにより、粘度が低下し、取扱性が向上するため、特に好ましい。この場合の塗布液の粘度範囲としては0.05~1000ポイズが好ましく、1~100ポイズがより好ましい。この範囲以下では十分な塗布量を確保することが難しく、これ以上では塗布性の問題と硬化反応の速度が遅くなる可能性がある。また、これら2液硬化型樹脂には、必要に応じて、炭酸カルシウム、雲母、シリカ、カーボンブラック、三酸化チタン、アルミナ、三酸化アンチモン、セルロース粉末、ポリビニルアセタール、ゴム等の増量剤、充填剤、強化剤、着色剤、難燃剤、流動性調節剤等の高分子添加剤を適宜添加することができる。

【0009】以上説明した2液硬化型樹脂には硬化剤と硬化促進剤の少なくとも2成分を必須としているが、この硬化剤と硬化促進剤をそれぞれ独立に上記2液硬化型樹脂に溶解、分散した2つの樹脂組成物である。ここで使用される硬化剤の具体例としてはメチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド化合物、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン等のパーオキシケタール、キニミンハイドロパーオキサイド、トーマンタールハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド化合物、シーチンブチルパーオキサイド、シクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等のジアリルパーオキサイド化合物、セブチルパーオキシヒドレート、セブチルパーオキシ-2-エチルヘキサエート等のパーオキシエステル化合物等を挙げることができる。また、硬化促進剤としてはジメチルアニリン、ジエチルアニリン等の3級アミン化合物、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン等の金属塩化合物、ラウリルメルカプタン等のメルカプタン

化合物、シフェニルジスルフィド等のジスルフィド化合物等が挙げられる。これら硬化剤と硬化促進剤を任意に組み合わせて使用することができる。特に好ましい組み合わせとしては、ベンゾイルパーオキサイドとジメチルアニリンあるいはケトンパーオキサイド化合物とナフテン酸コバルトが挙げられる。

【0010】本発明の製造方法をより具体的に説明する。前もって、上記硬化剤を含有する樹脂液A、上記硬化促進剤を含有する樹脂液Bの2種類の樹脂液を調製する。補強基材の両面に樹脂液A・Bをそれぞれ塗布し、必要に応じて、それらを順次積層し、室温で放置することによって硬化反応を生じさせ、目的の成形物を得ることができる。もちろん積層を必要としない場合には、それぞれの面からそれぞれの樹脂液が浸透していき、硬化反応を生じ、目的の成形物を得ることができる。別の方法としては、樹脂液A、Bをそれぞれの面に塗布した補強基材に、樹脂液Aを塗布した別の補強基材を樹脂液Aと樹脂液Bが接するように積層し、その後未塗布の面に樹脂液Bを塗布し、必要に応じてこれらを繰り返すことで多層の積層を行い、その後室温で放置することで硬化反応を生じさせ、目的の成形物を得る方法がある。この場合に硬化剤、硬化促進剤の量を調節することで、可使時間、環境温度、成形物の大きさ等に対応することもできる。また、必要に応じて加熱処理を併用することで反応を促進することも可能である。

【0011】又、更に別の方法としては、補強基材に樹脂液A又はBのみを両面に塗布した補強基材を作り、これを交互に積層することにより、樹脂液AとBが接し、硬化反応を生じるようにしてもよい。この場合、補強基材の浸透性が良好であることが好ましく、前述の強化繊維の量の目安である上限の1000g/m²を越えないようにすることか、より重要となる。又、この場合でも両端になる基材、例えば10枚積層するなら1枚目と10枚目は、樹脂液A、Bを片面づつに塗布した基材を用いることがより好ましい。これらの場合の硬化反応は型内で適度の加圧状態で行うことが、最終成形物の形状が安定したものになるのが好ましい。このようにして得られた硬化反応の終了した成形物を利用して、既存建築物等に接着剤等を利用して接着することで、補強工事を行うことができる。この他用途として、航空、宇宙、スポーツ分野、あるいは土木・建築分野での金属、コンクリート等の代替として使用することができる。

【0012】

【実施例】次に比較例および実施例に基づいて、本発明を更に詳細に説明するが、その要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。

(実施例1) 不飽和ポリエステル樹脂(日本エヒカ製、「エヒカ4007A」)100重量部に、硬化剤(日本エヒカ製、「パーキュアーA」)2重量部を混合して樹脂液Aを調製した。同じ不飽和ポリエステル樹脂100

重量部に、硬化促進剤（日本ユピカ製、「PR-M」）
 1.5重量部を混合して樹脂液Bを調製した。一方向に
 引き揃えられた炭素繊維束をガラス繊維で100mm間
 隔に固定した補強基材シート（目付量200g/m²）
 の片面に樹脂液Aを塗布し、その裏側に樹脂液Bを等量
 塗布した。次に同様に樹脂液を塗布した補強基材シート
 10枚を樹脂液Aと樹脂液Bが接触するように順次重ね
 合わせた。余分な樹脂を除去した後、型内で23℃、1
 kg/cm²の圧力で2時間放置した結果、形状保持可
 能な程度まで硬化していた。型より取り出し、23℃で
 7日間放置した後、「ASTMD2344」に準拠して、硬化物の層間剪断強度を測定したところ7.2kg/cm²であった。
 【0013】（実施例2）ビニルエステル樹脂（昭和
 高分子製、「H600」）100重量部にメチルエチルケ
 トンパーオキシサイド（日本油脂製、「パーメックN」）
 3重量部を混合して樹脂液Aを調製した。同じビニルエ
 ステル樹脂にナフテン酸コバルト溶液（キシダ化学製、
 コバルト含量6%）1重量部を混合して樹脂液Bを調製
 した。この樹脂液A、Bを用いて、他は実施例1と同様
 な操作で硬化物を得た。その硬化物の層間剪断強度は

6.9kg/cm²であった。

【0014】（実施例3）補強基材を炭素繊維の織物
 （東レ製、「トレクロスC06343」）にした以外は
 実施例1と同様にして硬化物を得た。その硬化物の層間
 剪断強度は5.2kg/cm²であった。

（実施例4）積層するシートを、A液のみを塗布したも
 のとB液のみを塗布したものを交互に積層したもの
 とし、かつ1枚目と10枚目は、片面に樹脂液A、片面に
 樹脂液Bを塗布したものをを用いた以外は、実施例1と同
 様にして硬化物を得た。その硬化物の層間剪断強度は、
 実施例1とほぼ同等の6.5kg/cm²であった。

（比較例1）実施例1で調製した樹脂液A、Bを等量混
 合して、実施例1で使用した補強基材に塗布、積層しよ
 うとしたが、10分後には混合液の粘度が上昇して、塗
 布することができなくなった。

【0015】

【発明の効果】本発明の繊維強化樹脂複合材料の製造方
 法は従来のような加熱あるいは長時間の硬化工程が不要
 となり、また十分な可使時間を確保できるので生産効率
 が高くなり、また、補強基材の強度を十分に発現するこ
 とが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁴

C08L 67:06

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所